

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭55—78073

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 09 D 5/18  
 7/12

識別記号  
 庁内整理番号  
 7167—4 J  
 6958—4 J

⑯ 公開 昭和55年(1980)6月12日  
 発明の数 1  
 審査請求 有

(全 5 頁)

⑯ 耐熱塗料

⑰ 特 願 昭53—152871  
 ⑰ 出 願 昭53(1978)12月9日  
 ⑰ 発明者 水谷豊信  
 濑戸市西松山町221の10  
 ⑰ 発明者 片坂明郷  
 大阪市西淀川区千船2丁目14番  
 16号株式会社ナード研究所内  
 ⑰ 発明者 伊東興一

⑰ 発明者 井沢登一郎  
 松戸市小金原7丁目25番26号  
 ⑰ 出願人 大竹碍子株式会社  
 濑戸市萩殿町9番地  
 ⑰ 出願人 株式会社合成化学研究所  
 東京都千代田区四番町5番地9  
 ⑰ 代理人 弁理士 鳥居静雄

明細書

1. 発明の名称 耐熱塗料

2. 特許請求の範囲

- 1 少くとも、シリコーン樹脂とデビトロ化したマイカガラスとを配合して成る耐熱塗料。
- 2 耐熱塗料はフッ素金雲母を含有して成る特許請求範囲第1項記載の耐熱塗料。
- 3 耐熱塗料は天然層状構造鉱物を含有して成る特許請求の範囲第1項又は、第2項記載の耐熱塗料。
- 4 耐熱塗料はガラスフリットを含有して成る特許請求範囲第1項、第2項又は第3項記載の耐熱塗料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高温域でデビトロ状セラミック質皮膜を形成することのできる耐熱塗料に関するものである。

従来 300 °C 以上の高温域において使用ができる耐熱塗料として、ヒヒクルにシリコーン系樹脂を用い、これに熱的特性改善のための各種の

無機質粉末を添加した組成物が知られている。無機質粉末の種類としてはアルミニウム、亜鉛のような金属粉末、天然雲母、タルク、モンモリロナイトのような天然層状構造鉱物、その他炭素、炭化物、窒化物、硼化物、けい化物、金属酸化物、ガラス質物のようなセラミック質物がある。

こうした従来のシリコーン樹脂と無機質粉末との組合せにおいて、耐熱性の向上に一応の効果は認められるが、この場合上記無機質粉末の配合が 30 % 以上になると、被塗装体に形成される塗膜の通性として脆弱化する。とくに塗膜が用途のうえで 400 °C 以上の温度の加熱を受ける場合、ヒヒクルであるシリコーン樹脂はその成分中の有機成分が揮散してシロキサン構造 (Si—O—Si—O) の無機質物に移行するが、この間シロキサンの結合力は弱く、配合された前記無機質粉末とは何等の結合反応も起きないので、塗膜強度が低下して微細なクラックが発生し、さらに 500 °C になると白亜化や剝離等の劣

化現象があらわれ、耐熱塗膜の性能を失うようになる。

こうした劣化現象の改善法として低融点から高融点にいたるガラスフリットを添加し、シリコーン樹脂のシロキサン化する温度領域(300°C ~ 500°C)でガラスフリットの軟化融着により塗膜の劣化を防ぐ方法が採られている。しかしこの方法による結合の性能はガラス質マトリックスによるものであるので、無機物粉末とのねれ性、被塗装体との膨張係数差、冷熱の繰返しによるクリープ等が原因となり、ストレスが発生して塗膜は経時に劣化するようになる。

本発明は上記した従来の耐熱塗料の欠点を改善したもので、少くとも、シリコーン樹脂とデビトロ化したマイカガラス(以下これをマイカガラスと略称する)とを配合して成る耐熱塗料を特徴とするものである。

本発明はシリコーン樹脂とそれが分解する高温度におけるデビトロ化したマイカガラスとのセラミック化反応により、デビトロセラミック質皮膜

-3-

を形成し、長期間にわたる高温域で冷・熱を繰返しても損傷を起こすことがない耐熱塗料を提供しようとするもので、この場合セラミック反応はシロキサンとマイカガラスとの固相体反応であり、従来の天然雲母とシロキサンとガラスフリットとによって形成される単なるガラス融着被膜とは本質的に異なるものである。

デビトロ化したマイカガラスは、 $K_2O \cdot MgO \cdot MgF_2 \cdot SiO_2$ 組成による物質で、たとえば $0.5K_2O \cdot 1.5MgO \cdot MgF_2 \cdot 4SiO_2$ のモル比で配合したバッチを少くとも1,300°C以上で熔融し、その溶融体を急冷することによって得られる。たとえば1,400°Cの溶融体を10~20分で1,000°Cまで冷却すると、その融塊の量によっても異なるが、ガラス中に70~80%のカリ四ケイ素雲母( $KMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ )を折出したデビトロセラミックスが得られる。そしてこのデビトロセラミックスは冷却速度が早い程ガラス成分比は多くなる。

マイカガラスはカリ四ケイ素雲母結晶を折出したセラミックスであるので、溶融体は粘度が大き

-4-

く、この組成以外のフッ素雲母の成分の溶融体に比べてマイカ結晶の生成がしにくく、過冷却により容易に100%から5%付近までのガラスとなるという特徴をもっている。

本発明において、半融状で強アルカリ性であるマイカガラスは、シロキサンのような非晶質の $SiO_2$ 分を溶解してガラス化する作用と、600°C付近より揮散する少量のフッ化物、 $KF$ 、 $SiF_4$ 等のガスが $SiO_2$ の熔融点を低下させる作用とが協同して、900°C付近よりマイカガラスとシロキサンとの焼結が始まる。またマイカガラスは、多くのフッ素雲母や天然雲母等の膨張係数が $10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以上であるのに較べて $4 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ であるから、マイカガラスの配合された塗膜では急熱急冷に対してストレスが少く損傷を起さない。

本発明においてはシロキサンとマイカガラスとのセラミック化反応を安定に行なわせるとともに、低温域での塗膜の可撓性や高温域での熱的特性を向上させるため、シリコーン樹脂とマイカガラスとの配合物に、フッ素雲母又は金雲母、白

-5-

雲母、バーミキュライトのようを天然の層状構造物を添加するのが好ましい。

即ち、上記したシロキサンとの焼結を600°C位から行なわせることができるマイカガラスは、焼結性にすぐれていはいるが、比較的劈開性が小さい、そこでアスペクト比の大きいフレークが塗膜内で被塗装物表面と平行に且つ重なり合って連続する組織を形成するようとする。

フッ素雲母はフッ素雲母の代表的な品種であり、結晶性が高く、劈開性が発達しており、粉碎によりアスペクト比50~100程度の良好なものが容易に得られる。そしてマイカガラスとは1,100°C付近より固体間反応で固溶体を形成しセラミックス化する。これはマイカガラスの半融状で起きるセラミック化であるので、塗膜は流動せず安定している。また天然雲母等も良好なアスペクト比のフレークが容易に入手でき、塗膜に可撓性を付与するとともに、高温域においてマイカガラスとシロキサンとの間で生成するガラス被膜により塗膜組織内で他の成分と融着する。そしてへき開が

-6-

良好に行われる天然層状構造鉱物なら、金雲母、白雲母、バーミキュライトはじめ他の品種のものも使用でき、これらは単味でもフッ素金雲母との併用でも効果上異なるところはない。

さらば、本発明においてはシリコーン樹脂とマイカガラスとの配合物にガラスフリットを添加することが、好みしい。即ちガラスフリットの添加はセラミック化の過程において、シリコーン樹脂のシロキサン化が始まる350℃より、マイカガラスとシロキサンの固溶が始まる900℃付近までの熱膜のクラックの発生や剥離を防ぐとともに、900℃以上ではフッ素雲母シロキサン系のセラミック化反応に参加し、デビトロ形式のセラミック皮膜を形成することである。

ガラスフリットの種類としては焼成塩、焼けい岩塩、焼けい岩塩等が使われる。これらのガラスフリットには軟化点が350℃から900℃位のものがあり、塗膜の使用温度領域や被塗装物の材質等により適宜選択する。

マイカガラスは半融状態よりほう岩塩、りん液

-7-

塩とは相互に融合して界面に新しいガラスを形成する。そしてこの融合ガラスより冷却時カリケイ素雲母の微結晶が折出する。これはいわゆるデビトロセラミックスの形成過程と同様のものである。もちろんフッ素金雲母や天然雲母等とも新しく形成された融合ガラスは密接に触着する。このようにして形成されるセラミック皮膜は、弾性の大きい、アスペクト比の良好なフレークの均質を重なり合いを、デビトロ質のガラスが結合マトリックスとなつて緻密でしかも被塗装物と強力に結合した組織としたものであるので、耐熱性であり且つ冷熱サイクルに対してすぐれた耐久力をもつものである。

本発明に用いられるシリコーン樹脂の種類はストレートシリコーン、変性シリコーン等はコールドブレンド型のものどのが用いられてもよい。しかしの場合、最終的にセラミック反応に参加するシロキサン成分を樹脂以外の無機質物の1/20以上含有することが好みしく、その外の顔料等は顔料の使用条件により選択される。すなわち常温

-8-

時は可撓性を保持し、極端な温度変化たとえば火炎、溶融金屬飛沫やアークが触れるような無機纖維布等の塗装にはシリコーンゴム系のものが、また熱硬化処理のできない大きな被塗装物たとえば、船舶、内燃機関、電気機器等の不燃化顔料には常温性の他の樹脂とのコールドブレンド型のものが、また使用温度が500℃以上あって始めから本発明のセラミック化反応が行なわれたものを使うような用途ではシロキサン成分の多いシリコーン樹脂を使用する。

本発明の配合割成は、シリコーン樹脂(固型分換算)5~90%、マイカガラス95~10%の組合せを基本とし、これにフッ素金雲母、天然層状構造鉱物、ガラスフリット等を適宜選択して添加するものである。そしてこの組成のほかに、着色顔料、体质顔料、金属粉末を加えることは塗装物性<sup>6)付則</sup>を損わぬ範囲で適宜加えられる。

以上説明したように本発明による耐熱塗料は、常温よりシリコーン樹脂の分解する温度までの用途にとどまらず、さらに約1,000℃までの高温度

領域でも使用できる。この場合組成成分のシロキサンとマイカガラスとの固溶体形成を基本反応とし、これにフッ素金雲母や天然層状構造鉱物、さらにはガラスフリットの加ったデビトロ質ガラスを結合マトリックスとしたセラミック皮膜が被塗装体に形成されるもので、その皮膜は弾性フレークの重り合った組織であり、可撓性、耐熱衝撃性および長期にわたる冷熱サイクルにすぐれた耐久力をそなえている。

つぎに本発明の耐熱塗料の製造例を示す。

#### 例 1

マイカガラス:  $0.5K_2O + 1.5MgO + 1.1MgF_2 + 4.8SiO_2$  の配合を1,450℃~1,500℃で溶融し、溶融体を空気中で1,000℃までを20分で冷却し、 $K_2O \cdot 5(SiO_4O_10) \cdot F_2$ の結晶約80%とガラス質20%の合成塊を得、これを粉碎して原料に供した。

重量比で、シリコーン樹脂(信越化学製KR275)を固型分換算で30%、マイカガラス(325メッシュバス)58%、酸化鉛6%、顔料セラミックブラック4%、ノニオン系分散剤1.5%及びオク

-10-

チル酸亜鉛 0.5 % の組成物を 100 部とし、溶媒キシレン 300 部の比率による塗料を調製した。

この塗料を  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  の鉄板の片面に塗装し、約 60 分間風乾し、ついで温度  $180^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱して硬化させ、 $0.15 \text{ mm}$  厚の塗膜を得た、これを  $200^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  まで 60 分、 $500^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  まで 30 分、 $900^\circ\text{C}$  で 30 分の温度条件で加熱した。得られた塗膜は灰黒色の平滑面を持ったセラミック質皮膜であった。これを常温から  $400^\circ\text{C}$  の電気炉中に入れて 10 分保持した後、空気中に取り出し、10 分間放冷して 1 サイクルとする冷熱試験を 20 回繰り返したが塗膜には損傷はなかった。

#### 例 2

マイカガラス：例 1 と同じものを使用する。

フッ素金雲母：フッ素金雲母をボールミルで 48 時間湿式粉砕し、水洗をした後 200 メッシュバスのものを採取した。このものは平均粒径  $58 \mu$  であり、電子顕微鏡写真による観察によればアスペクト比が  $50 \sim 100$  の範囲であった。

-11-

天然雲母：カナダ、ケベック州産スズオライト ( フロゴバイト系 ) 200 メッシュバス、平均粒径  $47 \mu$  であり、電子顕微鏡写真の観察によればアスペクト比は  $60 \sim 120$  の範囲であった。

(A) 重量比で、シリコーン樹脂 ( 信越化学製 KR-2038 ) 固型分換算で 30 %、マイカガラス 325 メッシュバス 36 %、フッ素金雲母 200 メッシュバス 20 %、酸化亜鉛 7 %、顔料フタロシアンブルー 5 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤 1 % の組成物を 100 部とし、これに溶媒として 250 部の 1,1,1-トリクロルエチレンが配合された塗料を調製した。

(B) 上記(A)の組成中、フッ素金雲母分を天然雲母 200 メッシュバス 20 % で置き換えたもので、その他の組成は(A)と同じものである。

この塗料 A 及び B を電気絶縁用ガラスクロス ( JIS R3414 ) ECG 30A ( 平織肉厚  $0.3 \text{ mm}$  ) の片面に  $400 \text{ g}/\text{m}^2$  の重量でそれぞれ塗布し、30 分風乾した後  $180^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱して硬化させ、厚さ  $0.27 \text{ mm}$  の塗膜を形成させて、耐火電線の集束用テープの試料とした。A 及び B の塗装テープは 180

-12-

度に折り曲げても折目はつかなかった。このテープで耐火電線 ( 架橋ポリエチレン電線  $22 \text{ mm}$  ) 10 本をまとめてテープで 3 重巻きに集束して、ブンゼンバーナーでテープ面が  $900 \sim 1,000^\circ\text{C}$  位の温度になるように加熱したが、A, B いずれの塗膜も不燃性で加熱部はセラミックス状の被膜が形成されていた。

#### 例 3

マイカガラス及びフッ素金雲母は例 2 と同一のものを使用した。

(A) 重量比で、シリコーン樹脂 ( 信越化学製 KR-275 ) 固型分換算で 30 %、マイカガラス 325 メッシュバス 25 %、フッ素金雲母 200 メッシュバス 25 %、リン酸塩フリット ( 軟化温度  $650^\circ\text{C}$  ) 200 メッシュバス 15 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤 1 % の組成物を 100 部とし、これに溶剤として 250 部の 1,1,1-トリクロルエチレンが配合された塗料を調製した。

この塗料を  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  の鉄板の片面に塗装し、30 分間風乾した後、 $180^\circ\text{C}$  で 30 分

間加熱し硬化させて  $0.15 \text{ mm}$  の塗膜を得た。この鉄板を電気炉中で  $200^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  まで 60 分、 $500^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  まで 30 分、 $900^\circ\text{C}$  で 30 分の温度条件で加熱した。鉄板上の塗膜は乳白色の結晶状のセラミック皮膜であった。これを  $500^\circ\text{C}$  に保持した電気炉中に入れ、10 分間加熱した後、空気中に取り出し 10 分間放冷して 1 サイクルとする冷熱試験を 20 回繰り返したが塗膜に損傷はなかった。

(B) 重量比でエポキシ変性シリコーン樹脂 ( 信越化学製 S1001 ) を固型分換算で 40 %、マイカガラス 325 メッシュバス 20 %、天然雲母 325 メッシュバス 15 %、酸化ケイ素 ( 無鉛 ) フリット ( 軟化温度  $550^\circ\text{C}$  ) 15 %、セラミックブラック 325 メッシュバス 8 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤 1 % の組成物を 100 部とし、これにキシレンと MIBK の混合溶媒 ( 7 : 3 ) 250 部が配合された塗料を調製した。この塗料を  $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  の鋼板の片面に塗装し、2 時間風乾した後、温度  $150^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱して硬化させた。この塗膜面を  $550 \sim 600^\circ\text{C}$  になるようにガスバーナーで

-13-

-14-

30分間加熱して黒色のセラミックス皮膜を形成させた。これをセラミック皮膜面が常時300～350℃になるようガス焰で加熱し、それを300時間継続したが皮膜にはクラック、剝離等の損傷は起きなかつた。

代理人 島居 静雄 島居

**DERWENT-ACC-NO:** 1980-52610C**DERWENT-WEEK:** 198304*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Heat-resistant coating compsn.  
contg. silicone resin and  
dehydrated mica glass**INVENTOR:** ITO K; IZAWA T ; KATASAKA M ; MIZUTANI  
T**PATENT-ASSIGNEE:** GOSEI KAGAKU KENKYUSHO [GOSEN] ,  
OTAKE GAISHI KK [OTAKN]**PRIORITY-DATA:** 1978JP-152871 (December 9, 1978)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 55078073 A	June 12, 1980	JA
JP 82061296 B	December 23, 1982	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 55078073A	N/A	1978JP- 152871	December 9, 1978

**INT-CL-CURRENT:****TYPE** **IPC DATE**

CIPP	C09D5/18 20060101
CIPS	C09D183/04 20060101
CIPS	C09D7/12 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 55078073 A

**BASIC-ABSTRACT:**

Paint compsn. contains (a) silicone resin, and (b) dehydrated mica glass. Paint can be used at high temp. ?1000 degrees C, and dehydroceramic film is formed by ceramic forming reaction of silicone resin with dehydrated mica glass at a high temp., at which silicone resin is decomposed. Ceramic film formed on a body to be coated has a texture in which elastic flakes stack and has excellent flexibility, thermal impact resistance and durability against cooling-heating cycle.

Specifically dehydrated mica glass has compsn. of K2O-MgO-MgF2-SiO2 and is obtd. by melting a batch with molar compsn. of 0.5 K2 0.1 MgO.MgF2.4SiO2 at 1300 degrees C and quenching the melt. When the melt at 1400 degrees C is cooled to 1000 degrees C in 10-20 min., dehydroceramic in which 70-80% of potash tetra silicon mica, KMg2.5 (Si4O10)F2 is deposited in glass can be obtd.

**TITLE-TERMS:** HEAT RESISTANCE COATING COMPOSITION  
CONTAIN SILICONE RESIN DEHYDRATE  
MICA GLASS

**DERWENT-CLASS:** A26 A82 G02 L02

**CPI-CODES:** A06-A00E1; A08-R06; A12-B01C; G02-A01A; L02-G06;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0045 0057 0205 0211 0228 0231  
1306 2199 2207 2218 2600 2617  
2628 2669 2718 2792

**Multipunch Codes:** 03& 04- 05- 06- 10& 15- 18& 229  
250 308 310 331 360 38- 42- 477  
504 541 551 556 560 566 656 721  
724 03& 04- 05- 06- 10& 15- 18&  
229 250 308 310 331 360 38- 42-  
477 504 541 551 556 560 566 656  
721 724